

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Dezember 2000 (07.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/73528 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C22C 38/38,
38/22, 38/20, 1/04, B22F 1/00, C21D 6/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04824

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Mai 2000 (26.05.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
0981/99 26. Mai 1999 (26.05.1999) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SPEIDEL, Markus
[DE/CH]; Seilersgrabeweg 6, CH-5413 Birmenstorf (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

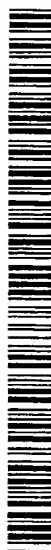
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 00/73528 A1

(54) Title: NICKEL-POOR AUSTENITIC STEEL

(54) Bezeichnung: NICKELARMER AUSTENITISCHER STAHL

(57) Abstract: The invention relates to a nickel-poor austenitic steel which contains iron and the following components: less than 17.0 wt.-% manganese; more than 21.0 and not more than 26.0 wt.-% chromium; less than 1.50 wt.-% molybdenum; more than 0.70 and not more than 1.70 wt.-% nitrogen; and more than 0.11 and not more than 0.70 wt.-% carbon. The invention also relates to the production and the use of the inventive steel.

(57) Zusammenfassung: Nickelarmer austenitischer Stahl, der Eisen und folgende Bestandteile enthält: Mangan: weniger als 17,0 Gew.-%; Chrom: mehr als 21,0 und höchstens 26,0 Gew.-%; Molybdän: weniger als 1,50 Gew.-%; Stickstoff: mehr als 0,70 und höchstens 1,70 Gew.-%; und Kohlenstoff: mehr als 0,11 und höchstens 0,70 Gew.-%; seine Herstellung und Verwendung.

Nickelarmer austenitischer Stahl

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen nickelarmen austenitischen Stahl, insbesondere einen nickel-, molybdän-, mangan- und kupferarmen austenitischen Stahl und seine Verwendung. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung aus derartigen

10 Stählen bestehender Gegenstände.

Der Begriff „Stahl“ bezeichnet hier wie üblich Eisen enthaltende Legierungen und schließt kohlenstoffhaltiges Eisen ein. Austenit ist strenggenommen eine Hochtemperaturmodifikation des Eisens mit flächenzentrierter kubischer Kristallstruktur („ γ -Eisen“), die zwischen 740°C und 1538°C thermodynamisch stabil ist und 0 bis maximal 2,1 Gew.-% (bei 1153°C) Kohlenstoff in Form einer festen Lösung enthält. Üblicherweise werden jedoch alle Stähle, die ein kubisch-flächenzentriertes Kristallgitter aufweisen, als austenitische Stähle oder Austenite bezeichnet. Die kubisch-flächenzentrierte Austenitstruktur ist für viele Anwendungsgebiete von Stählen erforderlich oder zumindest gegenüber anderen Modifikationen (beispielsweise ferritischen oder martensitischen Stählen) vorteilhaft; Austenit ist beispielsweise nicht ferromagnetisch, was austenitische Stähle für elektrische oder elektronische Bauteile oder andere Anwendungen, bei denen das Auftreten magnetischer Abstoßungs- oder Anziehungskräfte unerwünscht ist - beispielsweise Uhren - anwendbar macht. Da Austenit jedoch eine Hochtemperaturmodifikation und bei niedrigeren Temperaturen thermodynamisch instabil ist, muss ein austenitischer Stahl gegen die Umwandlung in andere Modifikationen stabilisiert werden, damit er seine gewünschten austenitischen Eigenschaften auch bei Normaltemperatur behält. Dies kann beispielsweise durch Zusatz von Legierungselementen geschehen, die als Stabilisatoren der Austenitstruktur bekannt sind. Das am häufigsten für diesen Zweck benutzte Legierungselement ist Nickel, typischerweise in einer Menge von 8 bis 10 Gew.-%.

Andere Legierungsbestandteile werden verwendet, um andere Eigenschaften des Stahls (z. B. Korrosions- und Verschleißstabilität, Härte, Festigkeit oder Zähigkeit) in gewünschter Weise zu beeinflussen. Die Verwendung von bestimmten Legierungsbestandteilen führt jedoch häufig auch - meist mengenabhängig - zu bestimmten Nachteilen, denen in gewissem Rahmen durch Anpassung der Legierungszusammensetzung wieder entgegengewirkt werden kann. Beispielsweise tragen Kohlenstoff und Mangan in der Regel zur Stabilisierung der Austenitstruktur bei, verringern jedoch in zu hohen

BESTÄTIGUNGSKOPIE

2

Mengen die Korrosionsbeständigkeit. Silicium ist eine häufig unvermeidbare Verunreinigung, wird teilweise als Sauerstofffänger auch bewusst zugesetzt, aber fördert die Bildung von δ -Ferrit. Chrom, Molybdän und Wolfram tragen entscheidend zur Korrosionsbeständigkeit bei, begünstigen jedoch ebenfalls die Bildung von δ -Ferrit. Stickstoff wiederum stabilisiert die Austenitstruktur und erhöht die Korrosionsstabilität, allzu hohe Stickstoffgehalte verringern jedoch die Zähigkeit des Stahls. Eine Schwierigkeit bei der Optimierung von Stahlzusammensetzungen ist, dass die Eigenschaften des Stahls sich nicht linear mit dem Gehalt an bestimmten Legierungsbestandteilen ändern, sondern schon bei kleinen Änderungen der Zusammensetzung sehr große Sprünge in den Werkstoffeigenschaften auftreten können. Ein weiterer Nachteil der Verwendung von Nichteisenmetallen als Legierungsbestandteile ist meist auch deren vergleichsweise hoher Preis.

Stähle und ihre Herstellung sind seit langem bekannt. Ein umfassender Überblick über die Technologie von Stählen ist beispielsweise unter dem Stichwort „Steel“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed., 1999 Electronic Release, Wiley-VCH, D-69451 Weinheim, zu finden.

Nickelarme austenitische Stähle sind begehrte Werkstoffe für eine Reihe von Anwendungsgebieten. Ein zunehmend wichtiger werdendes Einsatzgebiet für derartige Stähle sind Gegenstände, die bei ihrer Verwendung in Berührung mit dem menschlichen oder tierischen Körper stehen, da diese Stähle naturgemäß keine Nickelallergie auslösen. Nickelallergien sind häufige Ursachen von Kontaktekzemen oder anderen allergischen Erscheinungen, die beim Kontakt mit Nickel enthaltenden Stählen, beispielsweise beim Tragen von Schmuck, Uhren oder Implantaten oder beim Gebrauch von medizinischen Instrumenten aus solchen Stählen auftreten. In zahlreichen Ländern werden deshalb Grenzwerte für den Nickelgehalt von Werkstoffen oder für deren Nickelabgabe beim Kontakt mit dem menschlichen oder tierischen Körper festgelegt werden oder sind bereits in Kraft. Es wird auch deshalb zunehmend wichtiger, möglichst viele nickelarme austenitische Stähle für möglichst viele Anwendungsgebiete zur Verfügung zu haben.

Es sind eine Reihe nickelarmer austenitischer Stähle bekannt, bis hin zu nickelfreien. In der Regel wird die austenitische Struktur in solchen Stählen durch das Element Stickstoff stabilisiert.

So offenbart AT-B-266 900 die Verwendung austenitischer, unmagnetischer Stähle zur Herstellung bewegter, insbesondere schwingend beanspruchter Maschinenteile, wobei die zu verwendenden Stähle lediglich in außerordentlich breiten Bereichen möglicher Zusam-

3

- mensetzungen definiert werden: 0 bis 20 Gew.-% Mn, 0 bis 30 Gew.-% Cr, 0 bis 5 Gew.-% Mo und/oder V, mindestens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 1,4 Gew.-% N, 0,02 bis 0,55 Gew.-% C, 0 bis 2 Gew.-% Si, 0 bis 25 Gew.-% Ni, Rest Eisen. Die
- 5 genannten breiten Bereiche decken unterschiedliche Stähle mit völlig unterschiedlichen Eigenschaften ab, Kriterien zur Auswahl bestimmter Stähle werden nicht gegeben, ebensowenig werden Maßnahmen zur Herstellung solcher Stähle gelehrt.
- 10 EP-A-875 591 lehrt die Verwendung eines korrosionsbeständigen weitgehend nickelfreien austenitischen Stahls mit den wesentlichen Bestandteilen 5 - 26 Gew.-% Mn, 11 - 24 Gew.-% Cr, 2,5 - 6 Gew.-% Mo, 0,2 - 2,0 Gew.-% N, 0,1 - 0,9 Gew.-% C, bis 0,5 Gew.-% Ni, Rest Fe, als Werkstoff zur Herstellung von Gegen-
- 15 ständen, die in Berührungskontakt mit Lebewesen stehen. DE-A-195 13 407 lehrt ebenso die Verwendung eines korrosionsbeständigen weitgehend nickelfreien austenitischen Stahls als Werkstoff zur Herstellung von Gegenständen, die in Berührungskontakt mit Lebewesen stehen. Dieser Stahl hat die wesentlichen Bestand-
- 20 teile 2 - 26 Gew.-% Mn, 11 - 24 Gew.-% Cr, 2,5 - 10 Gew.-% Mo, 0,55 - 1,2 Gew.-% N, unter 0,3 Gew.-% C, bis 0,5 Gew.-% Ni, Rest Fe. JP-A-07/150297 (Chemical Abstracts: Abstract No. 123:175994) offenbart einen Stahl der Zusammensetzung 10 - 25 Gew.-% Mn, 10 - 25 Gew.-% Cr, 5 - 10 Gew.-% Mo, 0,2 - 1 Gew.-% N, 0,05 -
- 25 0,5 Gew.-% C, bis 0,5 Gew.-% Si, Rest Fe, und seine Verwendung im Schiffbau. DE-A-196 07 828 lehrt einen Stahl der Zusammensetzung 8 - 15 Gew.-% Mn, 13 - 18 Gew.-% Cr, 2,5 - 6 Gew.-% Mo, 0,55 - 1,1 Gew.-% N, bis 0,1 Gew.-% C, bis 0,5 Gew.-% Ni, Rest Fe, und seine Verwendung für verschiedene Bauteile, insbesondere Genera-
- 30 tor-Kappenringe. Bei den in den genannten Schriften offenbarten Stählen wird die geforderte hohe Korrosionsfestigkeit mit einer vergleichsweise hohen Menge Molybdän, des mit Abstand teuersten unter den gängigen Legierungselementen, erkaufte.
- 35 DE-A-42 42 757 schlägt die Verwendung eines Stahls mit den wesentlichen Bestandteilen 21 - 35 Gew.-% Mn, 9 - 20 Gew.-% Cr, 0 - 7 Gew.-% Mo, 0,3 - 0,7 Gew.-% N, bis 0,015 Gew.-% C, bis 0,1 Gew.-% Ni, bis 0,5 Gew.-% Si, bis 0,02 Gew.-% P, bis 0,02 Gew.-% S und bis 4 Gew.-% Cu, Rest Fe, als Werkstoff zur Herstel-
- 40 lung von Gegenständen, die in Berührungskontakt mit Lebewesen stehen, vor. EP-A-422 360 offenbart die Verwendung eines Stahls der Zusammensetzung 17 - 20 Gew.-% Mn, 16 - 24 Gew.-% Cr, 0 - 3 Gew.-% Mo, 0,5 - 1,3 Gew.-% N, bis 0,20 Gew.-% C, Rest Fe, zur Herstellung von Bauteilen an Schienenfahrzeugen. EP-A-432 434
- 45 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungselementen aus einem Stahl der Zusammensetzung 17,5 - 20 Gew.-% Mn, 17,5 - 20 Gew.-% Cr, 0 - 5 Gew.-% Mo, 0,8 - 1,2 Gew.-% N, bis

4

- 0,12 Gew.-% C, 0,2 - 1 Gew.-% Si, bis 0,05 Gew.-% P, bis 0,015 Gew.-% S, bis 3 Gew.-% Ni, Rest Fe. DE-A-25 18 452 lehrt ein Verfahren zur Herstellung eines austenitischen Stahls mit 21 - 45 Gew.-% Mn, 10 - 30 Gew.-% Cr, 0,85 - 3 Gew.-% N, Rest Fe, 5 durch Aufstickung einer stickstofffreien oder -ärmeren Vorlegierung bei mindestens 925°C. Die in diesen Schriften gelehrt Stähle enthalten zwar einen geringeren Molybdänanteil, aber einen relativ hohen Mangananteil, der die Korrosionseigenschaften negativ beeinflusst.
- 10 DE-A-24 47 318 lehrt einen austenitischen Stahl mit 15 bis 45 Gew.-% Mn, 10 bis 30 Gew.-% Cr, 0,85 bis 3 Gew.-% N, bis 1 Gew.-% C, 0 bis 2 Gew.-% Si und wenigstens einem aus den folgenden drei Legierungsbestandteilen: 1 - 3 Gew.-% Cu, 1 - 15 4 Gew.-% Ni und 1 - 5 Gew.-% Mo, wobei der Gehalt dieser letztgenannten sich zu 5 Gew.-% addiert, Rest Eisen; wobei die Legierungszusammensetzung bestimmte weitere Bedingungen erfüllen muss. Alternativ kann die Legierung frei von Cu und Ni sein, wenn ein vergleichsweise hoher Mangangehalt von mindestens 21 Gew.-% verwendet wird. Auch in diesem Stahl kann also nur auf Nickel verzichtet werden, wenn ein vergleichsweise hoher Molybdän- oder 20 Mangangehalt in Kauf genommen wird, und/oder mindestens 1 Gew.-% Kupfer enthalten ist.
- 25 EP-A-640 695 offenbart einen Stahl der Zusammensetzung 11 - 25 Gew.-% Mn, 10 - 20 Gew.-% Cr, bis 1 Gew.-% Mo, 0,05 - 0,55 Gew.-% N, bis 0,01 Gew.-% C, bis 0,5 Gew.-% Ni, bis 1 Gew.-% Si, Rest Fe, und seine Verwendung zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen, die in Berührungskontakt mit der Haut von Lebewesen 30 stehen. JP-A-07/157847 lehrt einen Stahl der Zusammensetzung 9 - 20 Gew.-% Mn, 12 - 20 Gew.-% Cr, 1 - 5 Gew.-% Mo, 0,1 - 0,5 Gew.-% N, 0,01 - 0,6 Gew.-% C, 0,05 - 2,0 Gew.-% Si, 0,05 - 4 Gew.-% Cu, Rest Fe, und seine Verwendung zur Herstellung von Uherschalen. JP-A-06/116 683 (Chemical Abstracts: Abstract 35 No. 121:138554) offenbart einen Stahl mit 5 - 23 Gew.-% Mn, 13 - 22 Gew.-% Cr, bis 5 Gew.-% Mo, 0,2 - 0,6 Gew.-% N, 0,05 - 0,2 Gew.-% C, bis 0,1 Gew.-% In, bis 15 Gew.-% Ni, Rest Fe. Die in diesen Schriften offenbarten Stähle enthalten - zumindest in Teilbereichen ihrer möglichen Zusammensetzungen - vergleichsweise 40 wenig Molybdän und Mangan, ihre Korrosionsstabilität ist jedoch unbefriedigend.

Es bestand die Aufgabe, einen nickelarmen, vorzugsweise nickelfreien austenitischen Stahl zu finden. Der Stahl sollte - auch 45 aus Kostengründen - vergleichsweise wenig andere Legierungselemente enthalten, insbesondere sollte er arm an Molybdän, Mangan

5

und Kupfer sein, und dennoch ausgezeichnete Werkstoffeigenschaften aufweisen, insbesondere hoch korrosionsbeständig sein.

Demgemäß wurde ein nickelarmer austenitischer Stahl gefunden, der
5 Eisen und folgende Bestandteile enthält:

Mangan: weniger als 17,0 Gew.-%;
Chrom: mehr als 21,0 und höchstens 26,0 Gew.-%;
Molybdän: weniger als 1,50 Gew.-%;
10 Stickstoff: mehr als 0,70 und höchstens 1,70 Gew.-%; und
Kohlenstoff: mehr als 0,11 und höchstens 0,70 Gew.-%.

Weiterhin wurden Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus diesem Stahl gefunden.

15

Angaben in Gew.-% beziehen sich auf die Zusammensetzung des fertigen Stahls.

Der erfindungsgemäße Stahl ist nickelarm und vorzugsweise nickel-
20 frei, austenitisch, ein gut herstell- und verarbeitbarer und hoch korrosionsfester Werkstoff, und vor allem aufgrund des geringen Molybdängehalts auch preiswert.

Der erfindungsgemäße Stahl ist nickelarm, d.h. ihm wird Nickel,
25 wenn überhaupt, nur in vergleichsweise geringen Mengen, im allgemeinen höchstens 2 Gew.-%, beispielsweise höchstens 1 Gew.-%, zugesetzt. Vorzugsweise ist der erfindungsgemäße Stahl nickelfrei, d.h. frei von absichtlich zugesetztem Nickel. (Nickelfreiheit ist folglich ein Spezialfall der Nickelarmut.) Nickel ist meist als
30 unvermeidliche Verunreinigung in geringen Mengen oder Spuren enthalten, häufig aufgrund der allgemeinen Verwendung von Stahlschrott als Rohstoff zur Gewinnung von Eisen oder Rohstahl. Im allgemeinen enthält der erfindungsgemäße Stahl in seiner nickelfreien Ausführungsform deshalb weniger als 1,0 Gew.-% Nickel und
35 vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% Nickel. In besonders bevorzugter Weise enthält er weniger als 0,3 Gew.-% Nickel. Ein Stahl mit derartig niedrigen Nickelgehalten gibt auch in dauerndem Kontakt mit dem menschlichen oder tierischen Körper so wenig Nickel ab, dass keine Sensibilisierung oder Allergie zu befürchten ist.

40

Der erfindungsgemäße Stahl enthält weniger als 17,0 Gew.-% Mangan, und in bevorzugter Weise höchstens 16 Gew.-% Mangan. Er enthält ferner mehr als 21,0 und höchstens 26,0, in bevorzugter Weise höchstens 23 Gew.-% Chrom, sowie weniger als 1,50 Gew.-%,
45 vorzugsweise höchstens 1,4 Gew.-% Molybdän. Sein Gehalt an Stickstoff beträgt mehr als 0,70, vorzugsweise mindestens 0,82, und höchstens 1,70 Gew.-%; und sein Gehalt an Kohlenstoff beträgt

6

mehr als 0,11, vorzugsweise mindestens 0,15, beispielsweise mindestens 0,17, und höchstens 0,70 Gew.-%. Diese Legierungselemente liegen im wesentlichen in fester Lösung, also atomar fein verteilt im austenitischen Gitter, und nicht als Carbide, Nitride
5 oder intermetallische Phasen vor.

Ein geringer Zuschlag von weiteren Legierungselementen, die häufig zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften für bestimmte Anwendungen oder als gängiger Zuschlag bei der Stahlherstellung
10 verwendet werden, beeinträchtigt die Werkstoffeigenschaften des erfindungsgemäßen Stahls in der Regel nicht. Insbesondere kann er Kupfer in einer Menge von weniger als 4, beispielsweise weniger als 2,5, bevorzugterweise weniger als 2 und in besonders bevorzugter Weise höchstens 1, beispielsweise 0,5 Gew.-% enthalten. Er
15 kann beispielsweise auch Wolfram in einer Menge von weniger als 2, vorzugsweise höchstens 1 Gew.-% und Silicium in einer Menge von weniger als 2, vorzugsweise höchstens 1 Gew.-% enthalten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht der erfindungsgemäße Stahl aus Eisen, unvermeidlichen Verunreinigungen und
20 folgenden Bestandteilen:

	Mangan:	weniger als 17,0 Gew.-%;
	Chrom:	mehr als 21,0 und höchstens 26,0 Gew.-%;
25	Molybdän:	weniger als 1,50 Gew.-%;
	Stickstoff:	mehr als 0,70 und höchstens 1,70 Gew.-%;
	Kohlenstoff:	mehr als 0,11 und höchstens 0,70 Gew.-%;
	Kupfer:	weniger als 2,5 Gew.-%;
	Wolfram:	weniger als 2 Gew.-%; und
30	Silicium:	weniger als 2 Gew.-%.

Der erfindungsgemäße Stahl ist außerordentlich korrosionsbeständig. Die Korrosionsbeständigkeit, ausgedrückt als kritische Spaltkorrosionstemperatur, nimmt mit folgender Wirksumme an Legierungselementen im Stahl zu:
35

$$\text{Wirksumme} = \text{Cr} + 3,3 \text{ Mo} + 20 \text{ C} + 20 \text{ N} - 0,5 \text{ Mn},$$

wobei das Elementsymbol für den Gehalt des Stahls an diesem Element in Gew.-% steht. In Anwendungen, in denen die Korrosionsbeständigkeit des Stahls im Vordergrund steht, wird daher die Zusammensetzung des Stahls in den Grenzen, die durch seine sonstigen geforderten Werkstoffeigenschaften vorgegeben sind (Festigkeit, Zähigkeit usw.), auf eine möglichst hohe Wirksumme hin optimiert. Bevorzugt sind in diesen Fällen ein niedriger Mangan-
40
45

und hoher Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt bei bescheidenem Chrom- und Molybdängehalt.

Werkstücke aus dem erfindungsgemäßen Stahl sind vielseitig ein-
5 setzbar. (Da der erfindungsgemäße Stahl gegenständlich ist und
daher stets eine geometrische Form aufweist, sind die Begriffe
„der Stahl“ und „ein Werkstück oder Gegenstand aus diesem Stahl“
in aller Regel bedeutungsgleich.)

- 10 Werkstücke aus dem erfindungsgemäßen Stahl werden insbesondere
dort verwendet, wo hohe Korrosionsbeständigkeit und/oder Festig-
keit gefordert sind und/oder eine Abgabe von Nickel nicht tole-
riert werden kann. Ein typisches Verwendungsgebiet für den erfin-
dungsgemäßen Stahl ist die Herstellung von Gegenständen, die in
15 zumindest gelegentlichem Kontakt mit dem menschlichen oder tieri-
schen Körper stehen, beispielsweise Brillen, Uhren, Schmuck, Im-
plantate, Dentalimplantate, metallische Teile in Kleidung wie
etwa Gürtelschließen, Haken und Ösen, Nadeln, Sicherheitsnadeln,
Bettgestelle, Geländer, Griffe, Scheren, Besteck, medizinische
20 Instrumente wie etwa Injektionsnadeln, Skalpelle oder sonstiges
Operationsbesteck.

- Die überraschend hohe Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit des
erfindungsgemäßen Stahls eröffnet aber auch Anwendungsgebiete, in
25 denen Nickelfreiheit keine oder eine nur geringe Rolle spielt. Er
wird beispielsweise im Hoch- und Tiefbau eingesetzt, etwa zur
Herstellung von Armierungseisen, Befestigungselementen, Veranke-
rungselementen, Scharnieren, Felsankern, tragenden Strukturen,
Fassadenelementen oder als Vorspannstahl. Er wird ebenso als
30 Werkstoff zur Herstellung von technischen Apparaten verwendet,
beispielsweise von Apparaten oder Rohrleitungen in der Erdöl- und
Erdgasexploration und -förderung, bei der zugehörigen Meeres-
technik (ocean engineering) wie auch im Schiffbau, oder in der
Petrochemie. Weiterhin wird er als Werkstoff in der Verkehrs-
35 technik verwendet, beispielsweise für Bauteile von Anlagen und
Verkehrsmitteln für den Verkehr zu Wasser, zu Lande und in der
Luft. Ferner wird er im Maschinen- und Anlagenbau verwendet, bei-
spielsweise für Energie- und Kraftwerkstechnik oder für elektri-
sche und elektronische Geräte. Der erfindungsgemäße Stahl wird
40 darüber hinaus als metallische Binderphase von Hartstoffen in
Hartstoff-Sinterformteilen verwendet.

- Für manche der genannten Anwendungen, insbesondere dort, wo Fer-
romagnetismus nicht stört, kann es ausreichend sein, den erfin-
45 dungsgemäßen Stahl nur als Oberflächenschicht aufzubringen oder
zu erzeugen. Verfahren dazu sind bekannt, beispielsweise das
Plattieren eines Werkstücks mit einem dünnen Überzug des erfin-

8

dungsgemäßen Stahls, oder das nur teilweise Aufsticken eines Werkstücks aus einer stickstofffreien oder stickstoffärmeren Vorlegierung.

- 5 Hergestellt und/oder zum gewünschten Werkstück geformt wird der erfindungsgemäße Stahl mit bekannten Methoden der Stahlherstellung, beispielsweise durch druckfreies Erschmelzen, Elektro-
schlacke-Umschmelzen, Druck-Elektroschlacke-Umschmelzen, Vergießen der Schmelze, Schmieden, Heiß- und/oder Kaltverformung, Pul-
10 vermetallurgie, beispielsweise Pressen und Sintern oder Pulverspritzguss, was beides mit einem Pulver einheitlicher erfindungsgemäßer Zusammensetzung oder nach der bekannten master-alloy-Technik möglich ist, oder gegebenenfalls mit nachträglichem Auf-
sticken einer stickstofffreien oder stickstoffarmen Vorlegierung,
15 sofern die genannten schmelz- und pulvermetallurgischen Verfahren nicht unter ausreichendem Stickstoffpartialdruck durchgeführt wurden. Die Bildung von Carbiden, Nitriden und intermetallischen Phasen wird in ebenso bekannter Weise durch Wärmebehandlung vermieden oder rückgängig gemacht. Eine besonders hohe Festigkeit
20 von Werkstücken aus dem erfindungsgemäßen Stahl wird durch Lösungsglühen und Kaltverformung erreicht. Wahlweise wird das Werkstück anschließend angelassen. Überraschenderweise beeinträchtigt Kaltverformung die Beständigkeit gegen Spaltkorrosion nicht.
- 25 Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von aus dem erfindungsgemäßen Stahl bestehenden Gegenständen ist die Pulvermetallurgie. Dazu wird ein Pulver aus dem erfindungsgemäßen Stahl oder einer stickstofffreien oder stickstoffärmeren Vorlegierung in eine Form gebracht, beispielsweise durch Pressen, aus der Form entfernt und
30 gesintert. Während der Sinterung oder in einem anschließenden zusätzlichen Verfahrensschritt wird, falls eine stickstofffreie oder stickstoffärmere Vorlegierung verwendet wurde, durch Aufsticken der erforderliche Stickstoffgehalt eingestellt.
- 35 Es ist dabei nicht zwingend notwendig, den Stahl oder seinen stickstofffreien oder stickstoffärmeren Vorläufer als einheitliche Legierung einzusetzen. Ebenso können die Bestandteile des Stahls oder seines Vorläufers in Form einer pulverförmigen Mischung der Legierungselemente oder als Gemisch verschiedener Le-
40 gierungen und/oder Reinelementen vorliegen, aus dem sich nach der „master alloy“-Technik beim Sintervorgang durch Diffusion eine Legierung der gewünschten Bruttozusammensetzung bildet. Beispielsweise kann ein Gemisch aus reinem Eisenpulver und einem Legierungspulver, das die übrigen Legierungselemente und wahlweise
45 auch noch Eisen enthält, eingesetzt werden.

Ein wesentlicher Nachteil einfacher pulvermetallurgischer Formgebungsverfahren wie etwa Pressen in eine Form ist, daß damit nur Formkörper mit einer vergleichsweise einfachen äußeren Form hergestellt werden können. Ein anderes bekanntes pulvermetallurgisches Verfahren, das insbesondere zur Herstellung von Formkörpern mit komplexer Geometrie geeignet ist, ist der Pulverspritzguss. Dazu wird das Stahlpulver, ein stickstofffreier oder stickstoffärmerer Vorläufer mit einem Thermoplasten, der in der Pulverspritzguss-Technologie üblicherweise „Binder“ genannt wird, und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen vermischt, so daß insgesamt eine thermoplastische Spritzgussmasse („Feedstock“) entsteht.

Die thermoplastische Spritzgussmasse wird mit der aus der Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe bekannten Spritzgusstechnologie in eine Form spritzgegossen, aus dem spritzgegossenen Körper („Grünling“) wird anschließend der thermoplastische Pulverspritzguss-Binder entfernt („Entbinderung“), und der von diesem Binder befreite Körper („Braunling“) zum fertigen Sinterformkörper gesintert, und gegebenenfalls der gewünschte Stickstoffgehalt durch Nitridierung („Aufstickung“) mittels Wärmebehandlung in einer Stickstoff enthaltenden Ofenatmosphäre eingestellt. Vorzugsweise wird der Stickstoffgehalt durch Nitridierung während der Sinterung oder unmittelbar vor oder nach dieser, ohne zwischenzeitliche Entnahme des Sinterformteils aus dem Sinterofen oder Abkühlung unter die Sinter- oder die Nitridierungstemperatur eingestellt. Das Hauptproblem bei diesen Verfahren ist die Entbinderung, die üblicherweise thermisch durch Pyrolyse des Thermoplasten durchgeführt wird, wobei häufig Risse im Werkstück entstehen. Vorteilhafterweise wird daher ein bei niedrigen Temperaturen katalytisch entfernbare Thermoplast verwendet.

Zur Herstellung und Verarbeitung des erfindungsgemäßen Stahls geeignete Metallpulverspritzgussverfahren und Feedstocks dafür sind dem Fachmann bekannt. Beispielsweise lehrt EP-A 413 231 ein katalytisches Entbinderungsverfahren, EP-A 465 940 und EP-A 446 708 offenbaren Feedstocks für die Herstellung metallischer Formkörper. W.-F. Bähre, P. J. Uggowitzer und M. O. Speidel: „Competitive Advantages by Near-Net-Shape-Manufacturing“ (Hrsg. H.-D. Kunze), Deutsche Gesellschaft für Metallurgie, Frankfurt, 1997 (ISBN 3-88355-246-1) sowie H. Wohlfrohm, M. Blömacher, D. Weinand, E.-M. Langer und M. Schwarz: „Novel Materials in Metal Injection Molding“, Proceedings of PIM-97 - 1st European Symposium on Powder Injection Moulding, Munich Trade Fair Centre, Munich, Germany, October 15-16, 1997, European Powder Metallurgy Association 1997, (ISBN 1-899072-05-5) beschreiben Pulverspritzgussverfahren zur Herstellung von nickelfreien stickstoffhaltigen Stählen unter Aufstickung während des Sintervorgangs. Die internatio-

nale Patentanmeldung PCT/EP/99/09136 (internationales Anmeldedatum 25.11.99, Prioritätsanmeldung DE 19855422.2 vom 01.12.98) lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Hartstoff-Sinterformteilen mit einem nickelfreien austenitischen Stahl als metallische
5 Binderphase der Hartstoffe.

- Das Pulverspritzgussverfahren unterscheidet sich in der Durchführung von üblichen pulvermetallurgischen Verfahren wie Pressen und Sintern durch die Art der Formgebung und den dadurch bedingten
10 zusätzlichen Schritt zur Entfernung des zur Formgebung verwendeten thermoplastischen Pulverspritzguss-Binders. Sinterung und Nitridierung werden jedoch bei allen pulvermetallurgischen Verfahren auf gleiche Weise durchgeführt.
- 15 Der erfindungsgemäße Stahl, sein Vorläufer oder deren Bestandteile werden in Form feiner Pulver eingesetzt. Die eingesetzten mittleren Partikelgrößen liegen üblicherweise im Bereich unter 100 Mikrometer, vorzugsweise unter 50 Mikrometer, und in besonders bevorzugter Form unter 20 Mikrometer, und im allgemeinen
20 oberhalb von 0,1 Mikrometer. Derartige Metallpulver sind kommerziell erhältlich oder können auf jede bekannte Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Carbonylzersetzung, Wasser- oder Gasverdüsung.
- 25 Zur Durchführung des Pulverspritzgussverfahrens wird der erfindungsgemäße Stahl, sein Vorläufer oder deren Bestandteile mit einem thermoplastischen, nichtmetallischen Material als Pulverspritzguss-Binder vermischt und so die Pulverspritzgussmasse hergestellt. Geeignete Thermoplasten zur Herstellung von Spritzguss-
30 massen sind bekannt. Meist werden thermoplastische Kunststoffe verwendet, beispielsweise Polyolefine wie Polyethylen oder Polypropylen oder Polyether wie Polyethylenoxid („Polyethylenglykol“). Bevorzugt ist die Verwendung solcher Thermoplaste, die sich katalytisch bei vergleichsweise niedriger Temperatur aus dem
35 Grünling entfernen lassen. Bevorzugterweise wird als Basis des Thermoplasten ein Polyacetalkunststoff verwendet, und in besonders bevorzugter Form Polyoximethylen („POM“, Paraformaldehyd, Paraldehyd) verwendet. Der Spritzgussmasse werden wahlweise noch Hilfsstoffe zur Verbesserung ihrer Verarbeitungseigenschaften
40 beigemischt, beispielsweise Dispergierhilfsmittel. Vergleichbare thermoplastische Massen und Verfahren zu ihrer Herstellung und Verarbeitung durch Spritzguss und katalytische Entbinderung sind bekannt und beispielsweise in EP-A 413 231, EP-A 446 708, EP-A 444 475, EP-A 800 882 und insbesondere EP-A 465 940 und de-
45 ren US-Äquivalent US 5,362,791 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Eine bevorzugte erfindungsgemäße Spritzgussmasse besteht aus:

- a) 40 bis 70 Vol.-% des in den Ansprüchen 1, 2 oder 3 definierten Stahls, eines stickstofffreien oder stickstoffärmeren Vorläufers dieses Stahls oder einer Mischung der Bestandteile des Stahls oder seines Vorläufers, in Pulverform mit einer mittleren Partikelgröße von mindestens 0,1 Mikrometer, und höchstens 100, bevorzugterweise höchstens 50 und in besonders bevorzugter Weise höchstens 20 Mikrometer;
- b) 30 bis 60 Vol.-% einer Mischung aus
- b1) 50 bis 100 Gew.-% eines Polyoximethylenhomo- oder -copolymerisats und
- b2) 0 bis 50 Gew.-% eines mit b1) nicht mischbaren Polymerisats, das sich thermisch ohne Rückstand entfernen läßt oder eine Mischung solcher Polymeren
- als thermoplastischer Binder des Pulvers a), und
- c) 0 bis 5 Vol.-% eines Dispergierhilfsmittels.

Selbstverständlich ergänzen sich die Komponenten dabei zu 100 Vol.-%.

Die Polyoximethylenmono- und -copolymere sowie ihre Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Die Homopolymerisate werden üblicherweise durch Polymerisation (meist katalysierte Polymerisation) von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt. Zur Herstellung von Polyoximethylencopolymeren wird oder werden bequemerweise ein cyclischer Ether oder mehrere cyclische Ether als Comonomer gemeinsam mit Formaldehyd und/oder Trioxan in die Polymerisation eingesetzt, so daß die Polyoximethylenkette mit ihrer Folge von (-OCH₂)-Einheiten von Einheiten unterbrochen wird, in denen mehr als ein Kohlenstoffatom zwischen zwei Sauerstoffatomen angeordnet ist. Beispiele für als Comonomere geeignete cyclische Ether sind Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan, Dioxepan, lineare Oligo- und Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan sowie Oximethylenpolymerisate.

Als Komponente b2) eignen sich grundsätzlich Polymerisate, die mit dem Polyoximethylenhomo- oder -compolymerisat b1) nicht mischbar sind. Derartige Polymerisate und ihre Herstellung sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben.

12

Bevorzugte Polymerisate dieser Art sind Polyolefine, vinylaromatische Polymere, Polymerisate von Vinylestern aliphatischer C₁ - C₈-Carbonsäuren, Polymerisate von Vinylalkylethern mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkylgruppe oder Polymerisate von Methacrylsäureestern mit mindestens 70 Gew.-% Einheiten, die sich von Methacrylsäureestern ableiten oder deren Mischungen.

Geeignete Polyolefine sind beispielsweise Polymerisate von Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen, insbesondere 2, 3 oder 4 C-Atomen, sowie deren Copolymerisate. Besonders bevorzugt sind Polyethylen und Polypropylen sowie deren Copolymere. Derartige Polymere sind Massenprodukte, weit verbreitete Handelswaren und daher dem Fachmann bekannt. Geeignete vinylaromatische Polymerisate sind beispielsweise Polystyrol und Poly- α -methylstyrol sowie deren Copolymere mit bis zu 30 Gew.-% Comonomeren aus der Gruppe der Acrylsäureester sowie Acryl- oder Methacrylnitril. Auch derartige Polymerisate sind gängige Handelswaren. Geeignete Polymerisate von Vinylestern aliphatischer C₁-C₈-Carbonsäuren sind beispielsweise Polyvinylacetat oder Polyvinylpropionat, geeignete Polymerisate von C₁-C₈-Vinylalkylethern sind beispielsweise Polyvinylmethylether oder Polyvinylethylether. Als Polymerisate von Methacrylsäureestern mit mindestens 70 Gew.-% Einheiten, die sich von Methacrylsäureestern ableiten, werden beispielsweise Copolymere mit mindestens 70 Gew.-% Methacrylsäureestern von C₁-C₁₄-Alkoholen, insbesondere Methyl-methacrylat und/oder Ethyl-methacrylat, als Monomereinheiten verwendet. Als andere Comonomere können beispielsweise 0 - 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 - 20 Gew.-% Acrylsäureester, vorzugsweise Methylacrylat und/oder Ethylacrylat verwendet werden.

Komponente c) ist ein Dispergierhilfsmittel. Dispergierhilfsmittel sind weit verbreitet und dem Fachmann bekannt. Im allgemeinen kann jedes Dispergierhilfsmittel verwendet werden, das zur Verbesserung der Homogenität der Spritzgussmasse führt. Bevorzugte Dispergierhilfsmittel sind oligomeres Polyethylenoxid mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 400, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure, Fettalkohole, Fettalkoholsulfonate und Blockcopolymere aus Ethylen- und Propylenoxid. Als Dispergierhilfsmittel kann auch ein Gemisch verschiedener Substanzen mit dispergierenden Eigenschaften verwendet werden.

Das Metallpulver wird - beim Pulverspritzgussverfahren nach vorheriger Vermischung mit dem thermoplastischen Binder und gegebenenfalls mit den Hilfsstoffen - mit einem Formgebungswerkzeug, beispielsweise einer Presse, in eine Form gebracht, die zur Vermeidung etwaiger aufwendiger Nachbearbeitungen des fertigen Sinterformteils seiner gewünschten geometrischen Endform möglichst

nahe kommt. Bei der Sinterung tritt bekanntlich ein Schwund der Werkstücke auf, der üblicherweise durch entsprechend größere Dimensionierung der Formteile vor Sinterung kompensiert wird.

- 5 Die Verformung der Pulverspritzguss-Feedstocks erfolgt auf konventionelle Weise mit üblichen Spritzgussmaschinen. Die Formkörper werden auf übliche Weise, beispielsweise durch Pyrolyse, vom thermoplastischen Pulverspritzguss-Binder befreit („Entbinderung“). Aus der bevorzugten erfindungsgemäßen Spritzgussmasse
10 wird der Binder vorzugsweise katalytisch entfernt, indem die Grünlinge auf bekannte Weise mit einer gasförmigen Säure enthaltenden Atmosphäre wärmebehandelt werden. Diese Atmosphäre wird durch Verdampfen einer Säure mit ausreichendem Dampfdruck hergestellt, bequemerweise durch Durchleiten eines Trägergases, insbesondere Stickstoff, durch ein Vorratsgefäß mit einer Säure, vor-
15 teilhafterweise Salpetersäure, und anschließendes Einleiten des säurehaltigen Gases in den Entbinderungs-Ofen. Die optimale Säurekonzentration im Entbinderungs-Ofen ist von der gewünschten Stahlzusammensetzung und von den Dimensionen des Werkstücks abhängig
20 und wird im Einzelfall durch Routineversuche ermittelt. Im allgemeinen wird zur Entbinderung eine Behandlung in einer derartigen Atmosphäre bei Temperaturen im Temperaturbereich von 20°C bis 180°C über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 24 Stunden genügen. Nach der Entbinderung etwaige noch vorhandene Reste des thermo-
25 plastischen Binders und/oder der Hilfsstoffe werden beim Aufheizen auf Sintertemperatur pyrolysiert und dadurch vollständig entfernt.

- Nach der Formgebung - und beim Spritzgussverfahren anschließender
30 Entfernung des Binders - wird der Formling in einem Sinter-Ofen zum Sinterformteil gesintert und, falls ein stickstofffreier oder stickstoffärmerer Vorläufer des erfindungsgemäßen Stahls verwendet wurde, wird durch Nitridierung der gewünschte Stickstoffgehalt eingestellt.

- 35 Die zur Sinterung und gegebenenfalls zur Nitridierung optimale Zusammensetzung der Ofenatmosphäre und die optimale Temperaturführung hängen von der exakten chemischen Zusammensetzung des eingesetzten oder herzustellenden Stahls oder seines Vorläufers,
40 insbesondere seinem Stickstofflösungsvermögen, und von der Korngröße der eingesetzten Pulver ab. Im allgemeinen sind sowohl die Erhöhung des Stickstoffpartialdrucks in der Ofenatmosphäre als auch die Absenkung der Temperatur direkt mit höheren Stickstoffgehalten im Stahl korreliert. Da aber mit einer Absenkung der
45 Temperatur nicht nur der Sintervorgang selbst verlangsamt wird, sondern auch die Diffusionsgeschwindigkeit des Stickstoffs im Stahl sinkt, dauert der Sinter- und/oder Nitridierungsvorgang bei

niedrigerer Temperatur entsprechend länger. Die zur Erzielung eines bestimmten gewünschten Stickstoffgehalts in einem homogenen, dichten Sinterformteil optimale Kombination von Ofenatmosphäre, insbesondere dem Stickstoffpartialdruck, Temperatur und

5 Dauer von Sinterung und/oder Nitridierung sind im Einzelfall anhand weniger Routineversuche leicht zu ermitteln. Derartige Sinterverfahren sind beispielsweise in den Publikationen von Bähre et al. sowie Wohlfromm et al. beschrieben. Auf diese beiden Veröffentlichungen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

10

Üblicherweise werden Stickstoffpartialdrücke in der Ofenatmosphäre von mindestens 0,1, vorzugsweise mindestens 0,25 bar, angewandt. Dieser Stickstoffpartialdruck beträgt im allgemeinen höchstens 2 bar, vorzugsweise höchstens 1 bar. Die Ofenatmosphäre

15 kann aus reinem Stickstoff bestehen oder auch Inertgase wie Argon und/oder reaktive Gase wie Wasserstoff enthalten. Meist ist es vorteilhaft, als Ofenatmosphäre eine Mischung aus Stickstoff und Wasserstoff zu verwenden, um möglicherweise störende oxidische Verunreinigungen der Metalle zu entfernen. Der Wasserstoffanteil,

20 sofern vorhanden, beträgt im allgemeinen mindestens 5 Vol.-%, vorzugsweise mindestens 15 Vol.-%, und im allgemeinen höchstens 50 Vol.-%, vorzugsweise höchstens 30 Vol.-%. Falls gewünscht, kann diese Ofenatmosphäre zusätzlich auch Inertgase, beispielsweise Argon, enthalten. Die Ofenatmosphäre sollte vorzugsweise
25 weitgehend trocken sein, im allgemeinen ist dazu ein Taupunkt von - 40 °C ausreichend.

Der (absolute) Druck im Sinter- und/oder Nitridierungssofen beträgt üblicherweise mindestens 100 mbar, vorzugsweise mindestens

30 250 mbar. Er beträgt ferner im allgemeinen höchstens 2,5 bar, vorzugsweise höchstens 2 bar. In besonders bevorzugter Weise wird bei Normaldruck gearbeitet.

Die Sinter- und/oder Nitridierungstemperatur beträgt im allgemeinen mindestens 1000°C, vorzugsweise mindestens 1050°C und in besonders bevorzugter Weise mindestens 1100 °C. Sie beträgt ferner im allgemeinen höchstens 1450°C, vorzugsweise höchstens 1400°C und in besonders bevorzugter Weise höchstens 1350 °C. Die Temperatur kann während des Sinter- und/oder Nitridierungsvorgangs variiert

40 werden, beispielsweise, um das Werkstück erst bei einer höheren Temperatur vollständig oder weitgehend dicht zu sintern und anschließend bei einer niedrigeren Temperatur den gewünschten Stickstoffgehalt einzustellen.

45 Die optimalen Aufheizraten werden durch einige Routineversuche leicht ermittelt, üblicherweise betragen sie mindestens 1°C pro Minute, vorzugsweise mindestens 2°C pro Minute und in besonders

15

bevorzugter Weise mindestens 3°C pro Minute. Aus wirtschaftlichen Erwägungen wird im allgemeinen eine möglichst hohe Aufheizrate angestrebt, um einen negativen Einfluß auf die Qualität der Sinterung und/oder Nitridierung zu vermeiden, wird jedoch meist eine
5 Aufheizrate unterhalb von 20°C pro Minute einzustellen sein. Unter Umständen ist es vorteilhaft, während des Aufheizens auf die Sinter- und/oder Nitridierungstemperatur eine Wartezeit bei einer Temperatur, die unterhalb der Sinter- und/oder Nitridierungstemperatur liegt, einzuhalten, beispielsweise über einen Zeitraum
10 von 30 Minuten bis zwei Stunden, beispielsweise eine Stunde, eine Temperatur im Bereich von 500°C bis 700°C, beispielsweise 600°C, zu halten.

Die Sinter- und/oder Nitridierungsdauer, also die Haltezeit bei
15 Sinter- und/oder Nitridierungstemperatur, wird im allgemeinen so eingestellt, daß die Sinterformteile sowohl ausreichend dicht gesintert als auch ausreichend homogen nitridiert sind. Bei üblichen Sinter- und/oder Nitridierungstemperaturen, Stickstoffpartialdrücken und Formteilgrößen beträgt die Sinter- und/oder Nitridierungsdauer im allgemeinen mindestens 30 Minuten und vorzugsweise mindestens 60 Minuten. Diese Dauer des Sinter- und/oder Nitridierungsvorgangs bestimmt die Produktionsrate mit, deshalb wird die Sinterung und/oder Nitridierung vorzugsweise so durchgeführt, daß der Sinter- und/oder Nitridierungsvorgang aus
25 wirtschaftlicher Sicht nicht unbefriedigend lang dauert. Im allgemeinen wird der Sinter- und Nitridierungsvorgang (ohne die Aufheiz- und Abkühlphasen) nach höchstens 10 Stunden abgeschlossen werden können.

30 Der Sinter-und/oder Nitridierungsvorgang wird durch Abkühlen der Sinterformteile beendet. Je nach der Zusammensetzung des Stahls kann ein bestimmtes Abkühlverfahren erforderlich sein, beispielsweise ein möglichst schnelles Abkühlen, um Hochtemperaturphasen zu erhalten oder die Entmischung der Komponenten des Stahls zu
35 verhindern. Im allgemeinen ist es auch aus wirtschaftlichen Überlegungen wünschenswert, möglichst schnell abzukühlen, um eine hohe Produktionsrate zu erreichen. Die Obergrenze der Abkühlrate ist erreicht, wenn in wirtschaftlich unbefriedigend hoher Menge Sinterformteile mit durch zu schnelles Abkühlen bedingten Fehlern
40 wie Springen, Reißen oder Verformung auftreten. Die optimale Abkühlrate wird demnach in wenigen Routineversuchen leicht ermittelt. Im allgemeinen ist es empfehlenswert, Abkühlraten von mindestens 100°C pro Minute zu verwenden, bevorzugterweise von mindestens 200°C pro Minute. Die Sinterformteile können beispielsweise
45 in kaltem Wasser oder Öl abgeschreckt werden.

16

Anschließend an Sinterung und/oder Nitridierung kann jede gewünschte Nachbehandlung, beispielsweise Lösungsglühen und Abschrecken in Wasser oder Öl oder heißisostatisches Pressen der Sinterformteile vorgenommen werden. Bevorzugterweise werden die
5 Sinterformteile lösungsgeglüht, indem sie über eine Zeit von mindestens 5 Minuten, vorzugsweise mindestens 10 Minuten und höchstens 2 Stunden, vorzugsweise höchstens einer Stunde bei einer Temperatur von mindestens 1000°C, vorzugsweise mindestens 1100°C und höchstens 1250°C, vorzugsweise höchstens 1200°C unter Inert-
10 gas, beispielsweise unter Stickstoff und/oder Argon, wärmebehandelt werden und anschließend abgeschreckt werden, beispielsweise in kaltem Wasser.

Beispiele

15

Beispiel 1

An zweiundzwanzig Stählen verschiedener Zusammensetzung innerhalb der folgenden Grenzen:

20

Mangan: weniger als 17,0 Gew.-%;
Chrom: mehr als 21,0 und höchstens 26,0 Gew.-%;
Molybdän: weniger als 1,50 Gew.-%;
Stickstoff: mehr als 0,70 und höchstens 1,70 Gew.-%; und
25 Kohlenstoff: mehr als 0,11 und höchstens 0,70 Gew.-%;
Rest Eisen und unvermeidliche Verunreinigungen;

wurde die kritische Spaltkorrosionstemperatur gemessen. Diese ist ein Maß für den Widerstand gegen Lokalkorrosion. In der Abbildung
30 sind die experimentellen Ergebnisse als offene Kreise über der Wirksumme des geprüften Stahls:

$$\text{Wirksumme} = \text{Cr} + 3,3 \text{ Mo} + 20 \text{ C} + 20 \text{ N} - 0,5 \text{ Mn},$$

35 wobei das Elementsymbol für den Gehalt des Stahls an diesem Element in Gew.-% steht, aufgetragen. Als Vergleich wurden die mit Stählen, die sich von den obengenannten durch einen Molybdängehalt von mehr als 2,5 Gew.-% unterscheiden, erhaltenen Messergebnisse als volle Kreise eingetragen.

40

Der Vergleich zeigt, dass die erfindungsgemäßen Stähle trotz eines äußerst niedrigen Molybdängehalts überraschenderweise ebenso korrosionsbeständig sind (hohe kritische Spaltkorrosionstemperatur) wie Stähle mit einem deutlich höheren Gehalt des teuren Mo-
45 lybdäns.

17

Beispiel 2

Eine zehn-Kilogramm-Charge eines Stahls mit der Zusammensetzung 23 Gew.-% Chrom, 16 Gew.-% Mangan, 1,4 Gew.-% Molybdän, 5 0,17 Gew.-% Kohlenstoff, 0,82 Gew.-% Stickstoff, Rest Eisen, wurde im Vakuum-Induktionsofen bei einem Druck von 0,8 bar Stickstoff erschmolzen und abgegossen. Nach dem Schmieden, Lösungsglühen bei 1100°C und Abschrecken zeigte der Stahl ein homogen austenitisches Gefüge. Er wies in diesem Zustand eine Streckgrenze von 10 550 MPa auf. Nach Kaltverformen um 72 % Querschnittsabnahme erreicht der Stahl eine Streckgrenze von 2480 MPa und nach darauffolgendem Anlassen bei 500 °C über eine Stunde eine Streckgrenze von 2670 MPa.

15 Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt, nach dem Abschrecken jedoch eine Kaltverformung um 92 % Querschnittsabnahme durchgeführt und anschließend angelassen. Dies führte zu einer außerordentlich hohen 20 Streckgrenze von 3100 MPa.

Die Beispiele zeigen, dass der erfindungsgemäße Stahl nicht nur korrosionsfest ist, sondern auch eine überraschend hohe Festigkeit aufweist.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Nickelarmer austenitischer Stahl, der Eisen und folgende Bestandteile enthält:
 - Mangan: weniger als 17,0 Gew.-%;
 - Chrom: mehr als 21,0 und höchstens 26,0 Gew.-%;
 - Molybdän: weniger als 1,50 Gew.-%;
 - Stickstoff: mehr als 0,70 und höchstens 1,70 Gew.-%; und
 - Kohlenstoff: mehr als 0,11 und höchstens 0,70 Gew.-%.
2. Stahl nach Anspruch 1, der zusätzlich enthält:
 - Kupfer: weniger als 2,5 Gew.-%;
 - Wolfram: weniger als 2 Gew.-%; und/oder
 - Silicium: weniger als 2 Gew.-%.
3. Stahl nach Anspruch 2, der aus Eisen, unvermeidlichen Verunreinigungen und folgenden Bestandteilen besteht:
 - Mangan: weniger als 17,0 Gew.-%;
 - Chrom: mehr als 21,0 und höchstens 26,0 Gew.-%;
 - Molybdän: weniger als 1,50 Gew.-%;
 - Stickstoff: mehr als 0,70 und höchstens 1,70 Gew.-%;
 - Kohlenstoff: mehr als 0,11 und höchstens 0,70 Gew.-%;
 - Kupfer: weniger als 2,5 Gew.-%;
 - Wolfram: weniger als 2 Gew.-%; und
 - Silicium: weniger als 2 Gew.-%.
4. Pulverspritzgussmasse, enthaltend den in den Ansprüchen 1, 2 oder 3 definierten Stahl, einen stickstofffreien oder stickstoffärmeren Vorläufer dieses Stahls oder eine Mischung der Bestandteile des Stahls oder seines Vorläufers, in Pulverform, und einen thermoplastischen Binder.
5. Pulverspritzgussmasse nach Anspruch 4, bestehend aus:
 - a) 40 bis 70 Vol.-% des in den Ansprüchen 1, 2 oder 3 definierten Stahls, eines stickstofffreien oder stickstoffärmeren Vorläufers dieses Stahls oder einer Mischung der Bestandteile des Stahls oder seines Vorläufers, in Pulverform mit einer mittleren Partikelgröße von mindestens 0,1 Mikrometer, und höchstens 100, bevorzugterweise höchstens 50 und in besonders bevorzugter Weise höchstens 20 Mikrometer;

19

- b) 30 bis 60 Vol.-% einer Mischung aus
- 5 b1) 50 bis 100 Gew.-% eines Polyoximethylenhomo- oder
 -copolymerisats und
- b2) 0 bis 50 Gew.-% eines mit b1) nicht mischbaren Poly-
 merisats, das sich thermisch ohne Rückstand entfernen
 läßt oder eine Mischung solcher Polymeren
- 10 als thermoplastischer Binder des Pulvers a), und
- c) 0 bis 5 Vol.-% eines Dispergierhilfsmittels.
6. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus dem in den An-
15 sprüchen 1, 2, oder 3 bestehenden Stahl, umfassend die Ver-
 fahrensschritte Spritzguss der in den Ansprüchen 4 oder 5 de-
 finierten Spritzgussmasse, Entbinderung und Sinterung.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man
20 die Entbinderung durch katalytische Entfernung des Binders
 durchführt.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet,
 dass man während oder nach der Sinterung den Stickstoffgehalt
25 des Stahls durch Nitridierung einstellt.
9. Verwendung des in den Ansprüchen 1, 2 oder 3 definierten
 Stahls als Werkstoff für Gegenstände, die zumindest gelegent-
 lich mit dem menschlichen oder tierischen Körper in Kontakt
30 stehen.
10. Verwendung des in den Ansprüchen 1, 2 oder 3 definierten
 Stahls im Hoch- oder Tiefbau.
- 35 11. Verwendung des in den Ansprüchen 1, 2 oder 3 definierten
 Stahls zur Herstellung von technischen Apparaten.
12. Verwendung des in den Ansprüchen 1, 2 oder 3 definierten
 Stahls als Werkstoff in der Verkehrstechnik.
40
13. Verwendung des in den Ansprüchen 1, 2 oder 3 definierten
 Stahls als Werkstoff im Maschinen- und Anlagenbau.
45

20

14. Verwendung des in Anspruch 2 definierten Stahls, der jedoch weniger als 4 Gew.-% Kupfer enthält, als Werkstoff für Gegenstände, die zumindest gelegentlich mit dem menschlichen oder tierischen Körper in Kontakt stehen.

5

15. Verwendung des in Anspruch 2 definierten Stahls, der jedoch weniger als 4 Gew.-% Kupfer enthält, im Hoch- oder Tiefbau.

16. Verwendung des in Anspruch 2 definierten Stahls, der jedoch weniger als 4 Gew.-% Kupfer enthält, zur Herstellung von technischen Apparaten.

10

17. Verwendung des in Anspruch 2 definierten Stahls, der jedoch weniger als 4 Gew.-% Kupfer enthält, als Werkstoff in der Verkehrstechnik.

15

18. Verwendung des in Anspruch 2 definierten Stahls, der jedoch weniger als 4 Gew.-% Kupfer enthält, als Werkstoff im Maschinen- und Anlagenbau.

20

25

30

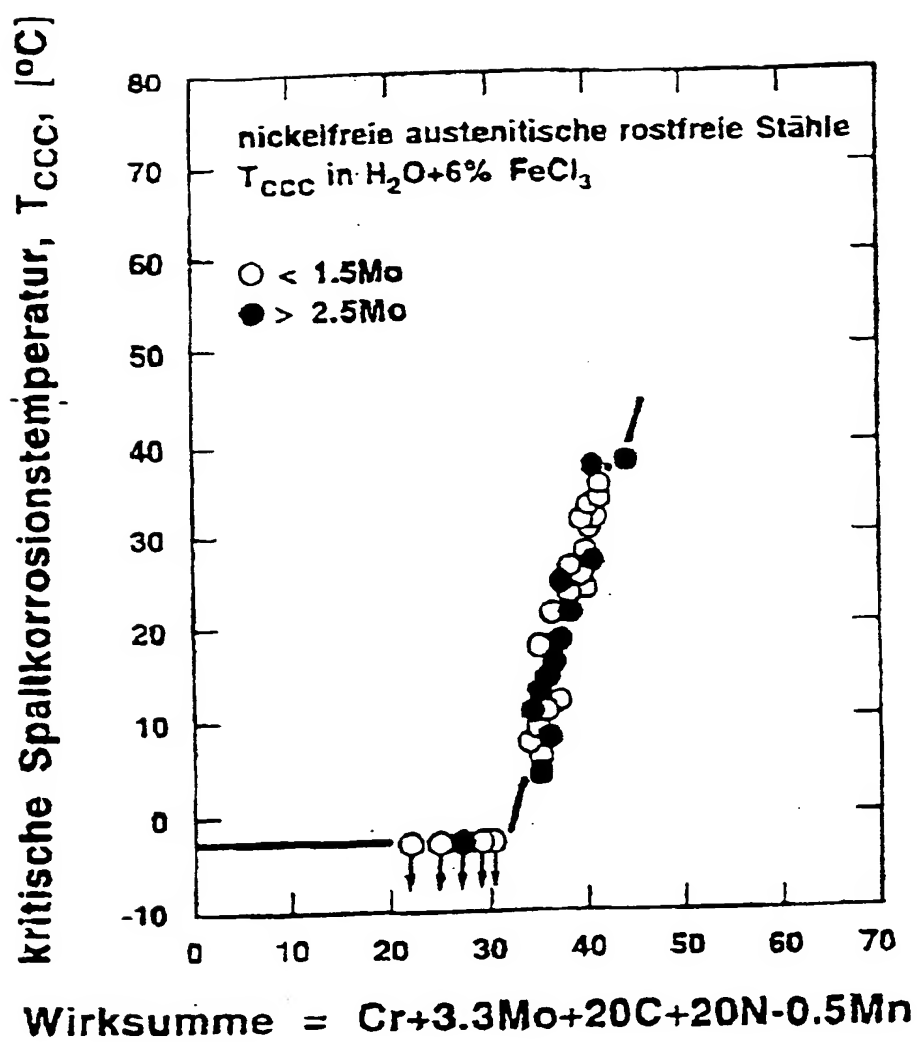
35

40

45

1/1

Fig. 1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/EP 00/04824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C22C38/38 C22C38/22 C22C38/20 C22C1/04 B22F1/00
C21D6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C22C B22F C21D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 904 401 A (MERTZ DAVID L ET AL) 9 September 1975 (1975-09-09)	1-3
A	claims 1-10	4-18
X	EP 0 422 360 A (VER SCHMIEDEWERKE GMBH) 17 April 1991 (1991-04-17)	1-3, 12, 13, 17, 18
A	claims 1-6	4-11, 14-16
A	US 4 116 683 A (NIKOLOV IVAN DIMOV ET AL) 26 September 1978 (1978-09-26)	1-18
A	BE 675 396 A (CRUCIBLE STEEL COMPANY OF AMERICA) 20 July 1966 (1966-07-20)	1-18
	claims 1-7	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 September 2000

Date of mailing of the international search report

27/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo rd,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassi, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/04824

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 069 (C-407), 3 March 1987 (1987-03-03) -& JP 61 227154 A (UBE IND LTD), 9 October 1986 (1986-10-09) abstract ---	1-18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 412 (C-0755), 6 September 1990 (1990-09-06) -& JP 02 156046 A (NIPPON STEEL CORP), 15 June 1990 (1990-06-15) abstract ---	1-18
A	US 5 362 791 A (BLOEMACHER MARTIN ET AL) 8 November 1994 (1994-11-08) cited in the application claims 1-5 ---	1,4-8
A	EP 0 446 708 A (BASF AG) 18 September 1991 (1991-09-18) cited in the application claims 1-6 -----	1,4-8

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04824

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3904401 A	09-09-1975	CA 1023580 A	03-01-1978
EP 0422360 A	17-04-1991	DE 4023462 C	04-07-1991
US 4116683 A	26-09-1978	BG 18721 A	20-03-1975
		BE 813519 A	31-07-1974
		CA 1016782 A	06-09-1977
		DD 111696 A	05-03-1975
		DE 2417637 A	31-10-1974
		FR 2225537 A	08-11-1974
		GB 1411930 A	29-10-1975
		IT 1013107 B	30-03-1977
		JP 50011919 A	06-02-1975
		SE 410621 B	22-10-1978
BE 675396 A	20-07-1966	AT 307468 B	15-04-1973
		DE 1533197 B	30-07-1970
		DK 120050 B	29-03-1971
		JP 50017410 B	20-06-1975
		SE 319016 B	22-12-1969
JP 61227154 A	09-10-1986	NONE	
JP 02156046 A	15-06-1990	JP 1877768 C	07-10-1994
		JP 5087584 B	17-12-1993
US 5362791 A	08-11-1994	DE 4021739 A	09-01-1992
		DE 59105495 D	22-06-1995
		EP 0465940 A	15-01-1992
		JP 4247802 A	03-09-1992
EP 0446708 A	18-09-1991	DE 4007345 A	12-09-1991
		DE 59104108 D	16-02-1995
		JP 5098306 A	20-04-1993
		US 5198489 A	30-03-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04824

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C22C38/38 C22C38/22 C22C38/20 C22C1/04 B22F1/00
C21D6/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C22C B22F C21D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 904 401 A (MERTZ DAVID L ET AL) 9. September 1975 (1975-09-09)	1-3
A	Ansprüche 1-10	4-18
X	EP 0 422 360 A (VER SCHMIEDEWERKE GMBH) 17. April 1991 (1991-04-17)	1-3, 12, 13, 17, 18
A	Ansprüche 1-6	4-11, 14-16
A	US 4 116 683 A (NIKOLOV IVAN DIMOV ET AL) 26. September 1978 (1978-09-26)	1-18
A	BE 675 396 A (CRUCIBLE STEEL COMPANY OF AMERICA) 20. Juli 1966 (1966-07-20)	1-18
	Ansprüche 1-7	

	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. September 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/09/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel.: (+31-70) 340-2040; Tx: 31 651 epo nl;
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vlassi, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04824

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 069 (C-407), 3. März 1987 (1987-03-03) -& JP 61 227154 A (UBE IND LTD), 9. Oktober 1986 (1986-10-09) Zusammenfassung ----	1-18
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 412 (C-0755), 6. September 1990 (1990-09-06) -& JP 02 156046 A (NIPPON STEEL CORP), 15. Juni 1990 (1990-06-15) Zusammenfassung ----	1-18
A	US 5 362 791 A (BLOEMACHER MARTIN ET AL) 8. November 1994 (1994-11-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-5 ----	1,4-8
A	EP 0 446 708 A (BASF AG) 18. September 1991 (1991-09-18) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-6 -----	1,4-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04824

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3904401 A	09-09-1975	CA 1023580 A	03-01-1978
EP 0422360 A	17-04-1991	DE 4023462 C	04-07-1991
US 4116683 A	26-09-1978	BG 18721 A	20-03-1975
		BE 813519 A	31-07-1974
		CA 1016782 A	06-09-1977
		DD 111696 A	05-03-1975
		DE 2417637 A	31-10-1974
		FR 2225537 A	08-11-1974
		GB 1411930 A	29-10-1975
		IT 1013107 B	30-03-1977
		JP 50011919 A	06-02-1975
		SE 410621 B	22-10-1978
BE 675396 A	20-07-1966	AT 307468 B	15-04-1973
		DE 1533197 B	30-07-1970
		DK 120050 B	29-03-1971
		JP 50017410 B	20-06-1975
		SE 319016 B	22-12-1969
JP 61227154 A	09-10-1986	KEINE	
JP 02156046 A	15-06-1990	JP 1877768 C	07-10-1994
		JP 5087584 B	17-12-1993
US 5362791 A	08-11-1994	DE 4021739 A	09-01-1992
		DE 59105495 D	22-06-1995
		EP 0465940 A	15-01-1992
		JP 4247802 A	03-09-1992
EP 0446708 A	18-09-1991	DE 4007345 A	12-09-1991
		DE 59104108 D	16-02-1995
		JP 5098306 A	20-04-1993
		US 5198489 A	30-03-1993